

Attached Sheet

(English translation of the prior art document [JP, A, 63-83282], Page 1[-487-], right column, lines 8 to 12)

The present invention relates to a method for supplying copper ions to a chemical copper plating liquid, and more particularly to a method for supplying copper ions to a chemical copper plating liquid by means of adding copper oxide (CuO) thereto in order to enable life duration of the chemical copper plating liquid to be extended.

(English translation of the prior art document [JP, A, 63-83282], Page 3[-489-], upper right column, lines 6 to 9)

Copper oxide to be supplied may be industrially manufactured by heating powders of copper in the air, by thermally decomposing copper hydroxide, copper carbonate, copper nitrate or the like, or by electrolyzing electrolytic copper in a sodium sulfate bath.

⑨日本国特許庁 (JP) ⑩特許出願公開
 ⑪公開特許公報 (A) 昭63-83282

⑤InL.CI.
 C 23 C 18/40

識別記号 延内整理番号
 7128-4K

⑥公開 昭和63年(1988)4月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑦発明の名称 化学銅めつき液への銅イオン補給方法

⑧特 願 昭61-226365

⑨出 願 昭61(1986)9月26日

⑩発明者 武居 政幸 茨城県北茨城市華川町白楊187番地4 日本紅茶株式会社
 磐原工場内

⑪発明者 杉山 初次 茨城県北茨城市華川町白楊187番地4 日本紅茶株式会社
 磐原工場内

⑫発明者 岡田 晃明 茨城県北茨城市華川町白楊187番地4 日本紅茶株式会社
 磐原工場内

⑬出願人 日本紅茶株式会社

⑭代理人 弁理士 倉内 基弘 東京都港区赤坂1丁目12番32号

外1名

明細書

1) 発明の名称 化学銅めつき液への銅イオン補給方法

ミヤマーにてめつき液から別途抜き出されめつき液の一部並びに、2日調整剤及び2価銅イオン還元剤と混合しためつき液に及す特許請求の範囲第1～3項のうちのいずれか一項記載の方法。

2) 特許請求の範囲

- 1) 化学銅めつき液への銅イオン補給方法であつて、めつき液から前記めつき液の一部を抽出し、抽出液において酸化剤 (C₂O₄) をめつき液に溶解して2価銅イオン補給液を生成し、該2価銅イオン補給液を2日調整剤及び2価銅イオン還元剤を加えためつき液に反して浸漬することを特徴とする化学銅めつき液への銅イオン補給方法。
- 2) 前記液にかける溶解温度をめつき液より低くする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 前記液にかける銅イオン添加量をフリーの酸化剤とモル比とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。
- 4) 2価銅イオン補給液をミヤマーに入し、該

3) 発明の詳細を説明

技術上の利用分野

本発明は、化学銅めつき液への銅イオンの補給方法に関するものであり、特に銅イオンを酸化第二剤 (C₂O₄) の形で添加することにより化学銅めつき液の寿命の延長を可能とする銅イオン補給方法に関するものである。本発明によつて、プリント基板等の製造における銅電解めつき工程のコスト切下げ、生産性の増加といった利益が得られる。

発明の背景

電子工業の進歩に伴い、プリント基板等の製造に利用される無電解銅めつき技術は非常に重要なものとなつてゐる。無電解めつき工程で使用さ

れる化学鋼めつき液は現在では、2価銅イオン、2価錫イオンの錯化剤、2価鉄イオンの還元剤、pH調整剤及び有機酸加剤から成るものが主として使用されている。例えば、EDTA浴と呼ばれる代表的化学鋼めつき液は次のような組成を有している（使用濃度%にて±3%）：

成分	濃度
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7-12.7%
EDTA（錯化剤）	2.5-3.5%
HCHO（還元剤）	2-10.4%
NaOH（pH調整剤）	1.2-1.25%

有機酸加剤 少量

こうした化学鋼めつき液においては、めつき性能もさることながら、精製した銅イオンを補給し、めつき液の寿命となるだけ延長することも重要な課題である。

従来技術

従来、化学鋼めつき液へ銅イオンを補給する場合、めつき槽から一部抜出しためつき液へ硫酸銅を主成分とする溶液（硫酸銅十還元剤十pH調整剤）

5

は、化学鋼めつき槽から一部抜出された化学鋼めつき液に対して溶解槽において酸化銅 (CuO) を補給溶解せしめて2価銅イオン補給液を生成し、或2価銅イオン補給液にpH調整剤及び2価銅イオン還元剤を添加混合しためつき槽に戻して循回せしめる方式が最適であると判断するに至った。銅イオンを硫酸銅ではなく酸化銅の形で添加することにより硫酸銅イオンを含まない補給液が得られる。酸化銅はめつき液を汚染することのない最適の銅イオン供給源なのである。溶解槽にて酸化銅を補給することにより溶解錠棒を適正に管理する事が可能となる。溶解錠棒はめつき槽温度より充分に低く、特に40-50°Cとすることが好ましい。銅イオン添加量は未溶解酸化銅を溶解するためフリーの酸化剤と等モルまでとすると好ましい。

斯くして、本発明は、化学鋼めつき液への銅イオン補給方法であつて、めつき槽から前記めつき液の一部を抜出し、溶解槽において酸化銅 (CuO) をぬめつき液に溶解して2価銅イオン補給液を生

成し、該2価銅イオン補給液をpH調整剤及び2価銅イオン還元剤を加えためつき槽に戻して循回することを特徴とする化学鋼めつき液への銅イオン補給方法を提供する。

また、銅イオン補給に際して、めつき槽中に過元剤が存在するため補給液に槽壁への異常析出や液の分離が生じ、めつき不可能となることがあつた。

発明の目的

本発明の目的は、硫酸銅添加により硫酸ナトリウムが化学鋼めつき液中に蓄積するのを防止し、めつき液の寿命延長を可能ならしめる銅イオン補給方法を確立し、併せて槽壁への異常析出や液の分離を防止する円滑な銅イオン補給方法を提供することにある。

発明の概要

上記目的に向け研究を重ねた結果、本発明者等

成し、該2価銅イオン補給液をpH調整剤及び2価銅イオン還元剤を加えためつき槽に戻して循回することを特徴とする化学鋼めつき液への銅イオン補給方法を提供する。

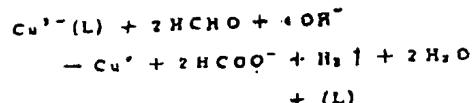
溶解槽における溶解錠棒をめつき槽温度より低く、特に40-50°Cとすることが好ましく、また溶解槽における銅イオン添加量をフリーの酸化剤と等モルまでとすることが好ましい。

発明の具体的説明

本発明の対象とする化学鋼めつき液は、2価銅イオン、2価錫イオンの錯化剤、2価鉄イオンの還元剤、pH調整剤及び有機酸加剤を組成とするものであり、その代表例が前記したEDTA浴である。この他にも、ロクシエム塩酸、アミン塩酸、グルコン酸塩浴、グルコペプトン塩酸浴などが知られている。

EDTA浴の場合、めつき皮膜の析出反応に次の通り生ずる（(L)はEDTAとのモル比を示す）：

5



こうして、例えばプリント回路基板の上にねじりきりに反復された並めつき材の所取の部位に斑点が形成される。

消耗する阴イオンを開始する為に、本発明に在
れば、第1段に示すように、めつき槽1からめつ
き液が、好ましくは一定量連続的に、抜出される。
抜出されためつき液は好ましくは一旦貯槽2に
貯められた後槽が槽3に移される。槽3には、
エアーバッフル手段及び(或いは)機械的攪拌手段を
装備することが出来る。更に、槽槽3には、攪
拌装置の為の冷却ジャケットが装備される。

2価銅イオン補給源として、本発明に従えば、
酸化銅 (CuO) が溶解槽に添加される。こうして
生成する2価銅イオン補給液は、補給槽 4 を経由
してミキサ 5 に行われる。

ミヤザキには、かつて相1からの別途の鉛回収
が存在し、ここでは鉛イオン捕獲液と精製室に

にとると Cu^{2+} 、 HCHO 及び NaOH が存在するため、めつき液温度がめつき時温度と同様であると、熱イオン補給と同時にめつき皮膜析出反応が溶解槽内において生じやすい。めつき時温度は最初のめつき反応を生ぜしめる為に高め、例えば EDTA 槽では 7.0 度前後で維持されている。めつき液の温度を下げる程、反応が起こりにくくなり、こうした不溶の析出を防止する事が出来る。他方、温度を下げる程は化成の溶解度が減少する。EDTA 槽を代謝とする化学めつき槽について、めつき液の温度を 4.0 ～ 5.0 度に管理することにより熱の析出反応を防止しつつ充分なる溶解槽溶解液が保証されると事が判明した。

補給する鋼イオンはフリーの硝化剤と等モルとすることが最適条件であり。これを超えると補給した酸化剤は溶解せず、沈降するか或いは懸濁により液中に物理的に浮遊した状態となる。この未溶解酸化剤は、皆、溶解性の底泥等懸濁に悪影響を与える。ミキサーへの補給量とするには固一液分率の必要性をさせしめる。與え分率を設けたと

凡谷うるは調節液及び2価鉄イオンの還元剤が添加され、十分なる混合後、これら液がめつき板に反して衝撃される。EDTAは廻浴段階で加えれば液は廻板と一緒に持ち出される程度であり、ほとんど落ちない。

被給される酸化銅は、硝粉末を空気中で加熱したり、水酸化銅、炭酸銅、硝酸銅等を加熱分解することにより、また還元銅を硫酸ナトリウム浴で還元することにより工業的に製造されうる。被給酸化銅は、安価であること、高純度であることそして易溶性であることが要求され、これら要件を満たす新たな酸化銅製造方法として、オートクレーブを用いてアンモニア水浴液又いはアンモニア水浴液及び水酸化ナトリウムの水浴液と金属銅とを接触反応させる方法が発明されており、本発明目的にきわめて好適な酸化銅を入手することが出来る。

溶解物におけるめつき液温はめつき時温度より十分低めとすることが好ましい。酸化剤を補給しニウムとするめつき液には、EDTAと浴の結合を列

8

しても、分離板の自結りを生ぜしめる。従つて、
半溶解板化鋼をなるたけ低下させるあ補給する鋼
イオンの添加量はフリーの錫化剤と等しくまでと
される。反面、補給鋼イオン量が少ないと、めつ
き箱での本来のめつを反応に支障を生じるので、
鋼イオン添加量は錫化剤モル量の 80% 以上は必
要である。即ち、鋼イオンの補給効率と溶解性の
観点から、フリーの錫化剤のモル量の 80~100
% に相当する鋼イオンを板化鋼の形で補給するこ
とが好ましい。こうして添加された錫化剤は全量
が、フリーの錫化剤とキレートをつくり、めつき
反応析出のあとの鋼イオンとなり、しかも消耗した
鋼イオンの補給を保証する。

めつき相外の溶解相について酸化銅をその溶解に適適の条件の下でめつき液に溶解して2種銅イオン精結液とし、その酸消費された成分を添加混合した上でめつき液に戻すことが本発明の要旨たる点である。

実例1 及び比較例1

図1に示したフロー式試験、EDTA液を用

10

いて一定量のめつき液を抜出し、溶解槽において出塗・5±1にて酸化鋼をフリーの酸化剤と等しく補給した。その後、この補給液をミキサーに送り、pH 調整液及び2価鋼イオン還元剤を加え、めつき槽に戻した(本発明)。

他方、めつき槽からめつき液をミキサーに抜出し、そして酸化鋼、pH 調整液及び2価鋼イオンの還元剤と一緒に添加混合し、めつき槽に戻した(従来法)。

1回のサンプルめつき厚25~30μmとした場合、本発明は従来法に比較して隔壁への附着物析出や液の分散もなく、約2倍のめつき液の寿命延長が可能となつた。

実施例2

めつき液の連続使用と生成めつき液との関係を評価する為ピーカ試験を行つた。ここでもEDTA液を使用した。鋼イオンを酸化鋼で供給した場合、どの位のめつき寿命があるかを判定するために、めつき槽中の SO_4^{2-} 濃度を一定(塗浴時)に保持し、反応時に生成する $HCOON^-$ 濃度のみを増

11

加させて、めつき試験を行つた。 $HCOON^-$ 濃度の増加には、その濃度を底液を添加し、めつき槽の連用回数に見立てた。結果を第2及び3図に示す。

第2及び3図には、生成皮膜の引張強度と伸びの評価結果がそれぞれ示してある。試験ターンとは、同一のめつき槽について、1回のめつき操作(めつき厚25μm)を行なうと1ターンとしてめつき回数を数えたものである。めつきを印刷回路板に行なう場合、特にそのスルーホールへの皮膜の性状が重要である。塗膜の変形に近似しうる伸びとそのような変形を抑制する引張強度の双方が高いことが好ましいが、実際的には伸びの方がめつき信頼性に大きく寄与する。従つて、ここでは、引張強度が30N/mm以上で伸びが所定水準(5~10%)に維持される限り、めつき液の再使用が可能と判定することにした。

従来法ではせいぜい6ターンまでしか使用可能でなかつたが、本発明では12~14ターンまでめつき液の寿命が延長しうることが第2及び3図から確認しうる。

12

発明の効果

本発明により、化学鋼めつき液の寿命が従来の約2倍となりそして隔壁への鋼析出や液分散が有効に防止され、酸電解めつき工程の大巾をコスト切下げと生産性の向上が実現され、プリント回路板等エレクトロニクスデバイスのコストダウンに寄与する。

4. 図面の簡単な説明

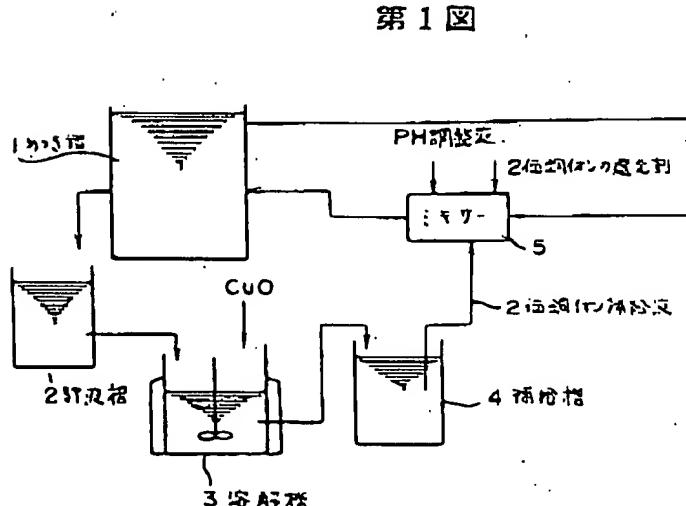
第1図は本発明の好ましい具体例のフローシート、第2図は実施例における引張強度と試験ターン数との関係を示すグラフ、そして第3図は同じく伸びと試験ターン数との関係を示すグラフである。

1:めつき槽 2:抜出しへ貯液槽
3:溶解槽 4:補給槽 5:ミキサー

代理人の氏名 合内謙

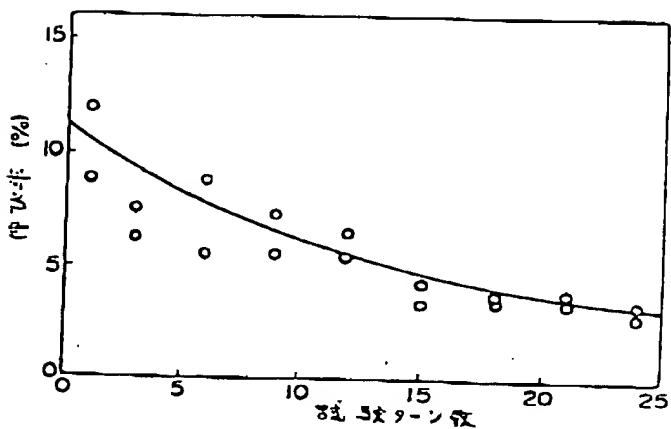
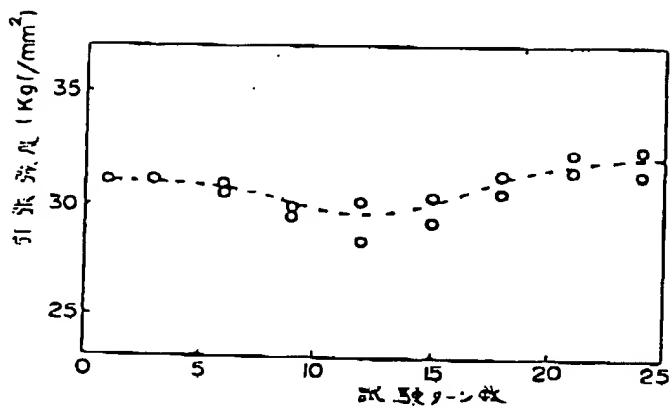
向風向弘

13



第3図

第2図



手 税 拡 正

昭和 62 年 9 月 8 日

特許庁長官 小川 邦夫 簽

事件の登録 昭和 61 年 特願第 226565 号

発明の名称 化学銅めつき板への銅イオン処理方法

拡正の対象

明細書の特許請求の範囲・発明の詳細な説明の範

拡正をする者

事件との関係

特許出願人

名 前 日本立英株式会社

代 因 人

住 所 〒103 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油版工業会館
電話 273-6436番

拡正の内容 別紙の通り

氏 名 (6781) 井原士倉 内 喜



62.9.8 件 所 同 上

氏 名 (8577) 井原士風 内 喜



特許出願の登録の日付

特許に記載すべき增加する発明の数

方 式 著作

特開昭61-226365 明細書を以下の通り訂正する。

1 特許請求の範囲を次の通り改める。

「2 特許請求の範囲」

- 1) 化学めつき浴への銅イオン補給方法であつて、めつき槽から前記めつき浴の一郎を汲出し、浴解槽において酸化剤(CeO₂)をめつき槽に溶解して2価銅イオン補給液を生成し、該2価銅イオン補給液をpH調整剤及び2価銅イオン還元剤を加えた後めつき槽に戻して循回することを特徴とする化学めつき浴への銅イオン補給方法。
- 2) 浴解槽における浴解温度をめつき時の温度よりも低くする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 浴解槽における銅イオン添加量をフリーの酸化剤とモルまでとする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。
- 4) 2価銅イオン補給液をミキサーに導入し、ミキサーにてめつき槽から別途抽出されためつき液の一郎並びにpH調整剤及び2価銅イオン還元剤と混合した後めつき槽に戻す特許請求の範囲第

1

該すされている。酸化剤を補給しようとするめつき液には、EDTA浴の場合を例にとるとCe⁴⁺、HCOO⁻及びNO₃⁻が存在するため、めつき液浴解槽中のめつき液温度がめつき時の温度と同等以上あると、銅イオン補給と同時にめつき皮膜析出反応が浴解槽内において生じやすく、銅皮膜析出や液の分離を生じせしめる危険がある。したがつて浴解槽中のめつき液の温度を下げる程、めつき析出反応が起こりにくくなり、こうした不適の析出を防止することが出来るので好ましいが、他方、浴の相應率にもよるけれども温度を下げる程酸化剤の浴解度が減少するので、あまり低い温度とすることは好ましくない。このようなことからEDTA浴を代表とする化学めつき浴において、浴解槽中のめつき液の温度を40-50℃に管理するのが好ましい。これにより銅の析出反応を防止しつつ充分なる酸化剤浴解速度を保証することができる。」

6 第10頁、4-10行に「反面、相應率...好ましい。」とあるを次の記載に改める。

- 1-3 項のうちのいずれか一項記載の方法。」
- 2 第3頁、7-12行を次の通り訂正する。

成 分	濃 度
CaSO ₄ ·5H ₂ O	7-128/6
EDTA(錯化剤)	25-358/6
ホルマリン(37%) (還元剤)	2-100/6
NaOH(pH調整剤)	pH 12-12.5 (強鹼) とするに必要な量
有機添加剤	少 量

3 第5頁、12-13行に「めつき時の温度より充分に低く。」とあるを「めつき時の浴解度より低くする」と改める。

4 第6頁、5行に「めつき時の温度より」とあるを「めつき時の温度よりも」と改め、そして同7行「酸化」を「鉄化」と訂正する。

5 第8頁、下から3行-第9頁13行に「浴解槽に...判明した。」とあるを次の記載に改める。

「浴解槽におけるめつき液温はめつき時の温度よりも低温とすることが好ましい。一般にめつき時の温度は高温、例えはEDTA浴では70℃前後に

2

「反面、補給銅イオン量が少ないと、めつき槽での本来のめつき反応に支障を生じるので、通常銅イオン添加量はフリーの酸化剤モル量の5.0モル以上は必要である。即ち、銅イオンの補給効率と浴解槽の酸化剤モル量の5.0(より好ましくは8.0)モルに相当する銅イオンを酸化剤の形で補給することが好ましい。」

7 第11頁、末行「HCOON⁻」とあるを「キ酸ナトリウム(HCOONa)」と改める。

8 第12頁、12行「伸び」と「の」との間に「率」を挿入する。